

С. А. КУТОЛИН, Т. В. РЕВЗИНА, Н. И. КАШИНА

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СМЕШАННЫХ ПОЛИТАНТАЛОНИОБАТОВ ЛИТИЯ И ЦИНКА

(Представлено академиком А. В. Николаевым 22 VIII 1966)

В последнее время в литературе исследуются соединения смешанного типа, представляющие продукты с широким спектром значений физических свойств (1, 2). В химии ниобия и тантала соединения смешанного типа представляют особый интерес в связи с их перспективным использованием в электропной технике (3-5). В литературе (6) имеются сведения о получении смешанного соединения сравнительно простого состава: LiZnNbO_4 , кристаллизующегося в искаженной ромбической решетке и предназначенного для регистрации элементарных частиц высоких энергий. В этой связи интересно было отметить, что внедрение молекул окиси цинка в кристаллическую решетку метаниобата лития не приводило фактически к существенному изменению последней. Возможность кристаллизации продукта реакции в решетке компонентов материнской фазы позволяет полагать, что у продукта реакции будут проявляться оптоэлектрические характеристики, симметричные относительно исходных компонентов. Поэтому вопрос о путях твердофазного синтеза соединений, изоструктурных компонентам материнской фазы, представляет существенный практический и теоретический интерес.

С этой целью нами была предпринята попытка синтеза сложных политанталониобатов лития и цинка. В качестве исходных соединений использовались метаниобаты и метатанталаты лития и цинка. Все исходные соединения содержали не менее 99,0% основного вещества. Содержание примесей в этих соединениях было не более (%): Si $6 \cdot 10^{-2}$, Al $2 \cdot 10^{-2}$, Cu $8 \cdot 10^{-3}$, Mn $3 \cdot 10^{-3}$, Co $5 \cdot 10^{-3}$, Zn $5 \cdot 10^{-2}$, Fe $5 \cdot 10^{-2}$.

Компоненты исходной шихты, взятые в соотношении 1:1 (молекулярном) для получения продукта реакции стехиометрического состава, смешивались и тщательно перетирались в ступке до 200 меш. Подготовленная таким образом шихта спекалась в муфельной печи на воздухе при температуре 1000°C в течение 3 час. Спеченные образцы контролировались по весу, цвету и прочности, а затем подвергались рентгеновскому, и.-к. спектроскопическому и у.-ф. спектроскопическому методам анализа, и определялись пикнометрически с бензолом значения плотности образцов при 20° . Качественно определялось присутствие свободных окислов лития и цинка путем экстракции окиси лития из образцов горячей водой ($60-80^\circ$) с последующим титрованием в присутствии фенолфталеина 0,1 N раствором HCl или путем растворения свободных окислов цинка и лития в разбавленной соляной кислоте (1:1) с последующим открытием цинка комплексонометрическим методом. Однако во всех образцах было обнаружено отсутствие свободных окислов лития и цинка. Это позволило утверждать, что после спекания шихты не происходит термической диссоциации исходных компонентов шихты и продукта реакции с образованием свободных окислов, что хорошо согласуется с данными работы о термической прочности безводных метаниобатов и метатанталатов (7).

Рентгенофазовый анализ осуществлялся на аппарате УРС-50 ИМ на отфильтрованном (никелевый фильтр) Си-излучении. Скорость вращения образца 2 град/мин. И.-к. спектроскопический анализ осуществлялся на

и.к. спектрометре UR-10 в области 400—5000 см⁻¹, образцы готовились методом прессования в KBr. Снимались на спектрофотометре СФ-4 спектры диффузного рассеяния в области 200—400 мμ с целью регистрации края основной полосы поглощения. Линии рентгенограмм исходного метаниобата и метатанталата лития были проиндцированы в параметрах гексагональной ячейки: LiNbO₃ — $a = 5,150 \text{ \AA}$, $c = 13,81 \text{ \AA}$; LiTaO₃ — $a = 5,159 \text{ \AA}$; $c = 13,870 \text{ \AA}$. Метаниобат и метатанталат цинка были получены в структуре колумбита с идентичными параметрами: $a = 5,84 \text{ \AA}$; $b = 14,82 \text{ \AA}$; $c = 5,12 \text{ \AA}$.

Однако рентгенофазовый анализ образцов спекаемой шихты заданного молекулярного состава (табл. 1) позволил обнаружить однофазность всех полученных образцов. Индцирование рентгенограмм однофазных продуктов удалось осуществить в гексагональной системе с параметрами, совпадающими с параметром метаниобата или метатанталата лития (табл. 1—3).

Таблица 1

Сооставление плотностей политанталониобатов лития — цинка, синтезированных при заданном молекулярном составе шихты

Формула синтезируемого соединения	Молекулярный состав спекаемой шихты (1 : 1)	Пикнометрическое значение плотности $D_{\text{тп}}$, г/см ³	Рентгеновское D_x значение плотности (г/см ³) при числе формульных единиц (N)	
			D_x	N
LiZnNb ₃ O ₉	LiNbO ₃ +ZnNb ₂ O ₆	5,04	5,05	1,91
LiZnTa ₃ O ₉	LiTaO ₃ +ZnTa ₂ O ₆	7,57	7,60	1,91
LiZnNbTa ₂ O ₉	LiNbO ₃ +ZnTa ₂ O ₆	6,80	6,85	1,94
LiZnTaNb ₂ O ₉	LiTaO ₃ +ZnNb ₂ O ₆	6,01	6,05	1,95
Li ₂ Zn ₂ Nb ₃ Ta ₃ O ₁₈	LiZnNbTa ₂ O ₉ +LiZnTaNb ₂ O ₉	6,29	6,28	0,945
Li ₂ Zn ₂ Ta ₃ Nb ₃ O ₁₈	LiZnNb ₃ O ₉ +LiZnTa ₃ O ₉	6,39	6,40	0,970

Таблица 2

Рентгенограммы смешанных политанталониобатов лития и цинка, проиндцированные в гексагональной решетке метаниобата лития с параметрами: $a = 5,150 \text{ \AA}$, $c = 13,816 \text{ \AA}$

Теоретическая рентгенограмма		LiZnNb ₃ O ₉		LiZnNbTa ₂ O ₉		Li ₂ Zn ₂ Nb ₃ Ta ₃ O ₁₈ , № 5 табл. 1	
$d_{\text{теор}}$	hkl	$d_{\text{эксп}}$	$I_{\text{отн}}$	$d_{\text{эксп}}$	$I_{\text{отн}}$	$d_{\text{эксп}}$	$I_{\text{отн}}$
3,78	102	3,76	100	3,79	100	3,77	100
2,74	104	2,74	60	2,76	50	2,73	70
2,580	110	2,579	40	—	—	2,582	50
2,357	105	2,354	20	—	—	2,355	28
2,249	113	2,247	20	2,246	20	2,247	20
2,237	200	—	—	2,235	20	—	—
2,208	201	—	—	2,208	25	—	—
2,065	114	2,068	15	—	—	2,062	30
1,878	204	1,879	26	1,877	24	1,875	40
1,716	116	1,714	39	1,715	28	1,717	40
1,641	212	1,640	10	1,641	14	1,640	42
1,613	108	1,614	12	1,616	15	1,610	13
1,517	214	1,519	16	1,518	20	1,517	10
1,487	300	1,487	10	1,488	20	1,488	20

Сооставление межплоскостных расстояний, интенсивностей, индексов hkl рентгенограмм однофазных продуктов, а также пикнометрических и рентгеновских значений плотностей этих продуктов при числе формульных единиц в элементарной ячейке, близком к целым значениям (два или единица), позволяет полагать, что синтезированные однофазные продукты являются индивидуальными химическими соединениями, которые можно отнести к классу смешанных политанталониобатов (табл. 1—3).

Рентгенограммы смешанных политанталониобатов лития и цинка, проиндиферированные в гексагональной решетке метатанталата лития с параметрами $a = 5,519 \text{ \AA}$, $c = 13,760 \text{ \AA}$

Теоретическая рентгенограмма		$\text{LiZnTa}_2\text{O}_9$		$\text{LiZnTaNb}_2\text{O}_9$		$\text{Li}_2\text{Zn}_2\text{Ta}_3\text{Nb}_3\text{O}_{18}$	
$d_{\text{теор}}$	hkl	$d_{\text{эксп}}$	$I_{\text{отн}}$	$d_{\text{эксп}}$	$I_{\text{отн}}$	$d_{\text{эксп}}$	$I_{\text{отн}}$
2,80	102	3,78	100	3,78	100	3,79	100
2,74	104	2,74	60	2,73	49	2,73	70
2,582	111	2,584	41	2,582	38	2,585	73
2,293	006	2,294	20	—	—	2,294	80
2,240	200	2,242	10	2,240	10	2,243	20
2,130	202	2,131	15	2,132	10	2,129	20
1,878	204	1,879	15	1,876	29	1,877	50
1,715	116	1,717	26	1,716	39	1,713	45
1,644	212	1,643	20	1,646	22	1,643	35
1,610	108	1,609	12	1,612	13	1,608	15
1,518	214	1,520	18	1,520	22	1,519	35
1,489	300	1,490	12	1,491	15	1,491	20
1,361	216	1,363	10	—	—	1,363	12
1,310	305	1,312	12	—	—	1,311	10

Для доказательства октаэдрического строения сложных анионов политанталониобатов было проведено и.к. спектроскопическое исследование соединений данной группы. Все соединения имели две группы полос, почти перекрывающихся между собой в области $650-670$ и $410-470 \text{ см}^{-1}$.

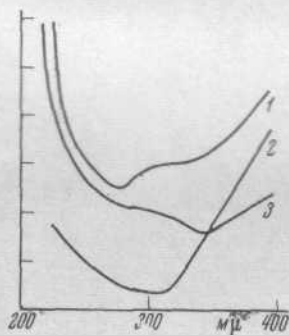


Рис. 1. Край основной полосы поглощения соединений политанталониобатов — аналогов $\text{LiZnNb}_3\text{O}_9$ (1), $\text{LiZnNb} \cdot \text{Ta}_2\text{O}_9$ (2), $\text{Li}_2\text{Zn}_2\text{Nb}_3\text{Ta}_3 \cdot \text{O}_{18}$ (3)

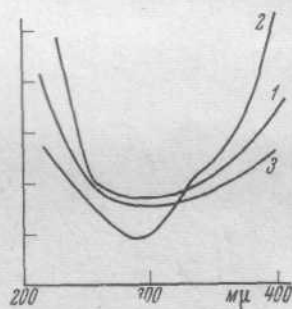


Рис. 2. Край основной полосы поглощения соединений политанталониобатов $\text{LiZnTa}_2\text{O}_9$ (1), $\text{LiZnTaNb}_2\text{O}_9$ (2), $\text{Li}_2\text{Zn}_2\text{Ta}_3\text{Nb}_3\text{O}_{18}$ (3)

Так как валентные и деформационные полосы октаэдров $[\text{NbO}_6]$ и $[\text{TaO}_6]$ лежат в этой области (8), то следует полагать, что образование политанталониобатов, состоящих из октаэдров $[\text{NbO}_6]$, $[\text{TaO}_6]$, химически связанных между собой, приводит к уширению спектральных линий, связанных с валентным и деформационным колебаниями комплексных анионов политанталониобатов.

Структура края основной полосы поглощения у всех соединений политанталониобатов заметно уширена и имеет сложное строение, связанное, по-видимому, с непрямыми межзонными переходами. Тем не менее каждый из синтезированных политанталониобатов имеет характерную форму основной полосы поглощения (рис. 1—2).

Из проведенного выше исследования в области расширения путей синтеза, свойств и числа аналогов метаниобатов и метатанталатов, являющихся перспективными материалами для создания приборов, работающих с частотой не менее 10^{10} гц (⁹⁻¹⁰), можно сделать заключение о целесообразности опробования политанталониобатов для изготовления аналогичных приборов.

Поступило
11 VIII 1966

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. С. Бацанов, Электроотрицательность и химическая связь, Новосибирск, 1962, стр. 151. ² R. Roy, J. Am. Ceram. Soc., 37, 581 (1954). ³ Г. А. Смоленский, А. И. Аграновская и др., В сборн. Физика диэлектриков, Изд. АН СССР, 1960, стр. 339. ⁴ М. Ф. Куприянов, Е. Г. Фесенко, Кристаллография, 6, 794 (1961). ⁵ Г. А. Смоленский, А. И. Аграновская, ЖТФ, 28, 1491 (1958). ⁶ G. Blasse, J. Inorg. and Nucl. Chem., 25, 136, 230 (1963). ⁷ М. А. Пчелкина, А. В. Лапицкий, ЖОХ, 24, 1101, 1105 (1954). ⁸ С. А. Кутюлин, Диссертация, Томск. гос. унив., 1966. ⁹ Б. К. Вайнштейн, Вестн. АН СССР, 6, 31 (1963). ¹⁰ G. E. Gensic, S. K. Kurtiz et al., Appl. Phys. Lett., 2, 185 (1963). ¹¹ Ж. Ган, Усп. физ. наук, 89, 3 (1966).

Determination of the Space Group of $\text{LiZnTa}_3\text{O}_9$ by Convergent-Beam Electron Diffraction

BY C. Y. YANG, Y. Q. ZHOU AND K. K. FUNG

Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing, China

(Received 16 August 1982; accepted 26 January 1983)

Abstract

$\text{LiZnTa}_3\text{O}_9$ crystal is rhombohedral, $a_h = 5.24$ (1) and $c_h = 14.03$ (1) Å in the hexagonal system, $Z = 2$, $D_m = 7.61$ g cm⁻³. Its space group, determined by convergent-beam electron diffraction, is $R\bar{3}c$.

Technologically important ferroelectric LiNbO_3 and LiTaO_3 crystals have been the subject of intensive study (Abrahams, Reddy & Bernstein, 1966; Abrahams & Bernstein, 1967). Study of compounds related to the lithium niobate and lithium tantalate family has been hampered by the difficulty of obtaining good quality single crystals. Polycrystalline $\text{LiZnTa}_3\text{O}_9$, which is related to LiTaO_3 , has been prepared by Kutolin, Revzina & Naschina (1967). Recently, single crystals of $\text{LiZnTa}_3\text{O}_9$ have been grown in our institute (Shu, Xia, Chen, Jiang, Zhang & Yu, 1981). A convergent-beam electron-diffraction (CBED) study has been undertaken to determine its space group. It is well known that CBED is a very useful technique for the determination of point groups and space groups (Goodman, 1975; Buxton, Eades, Steeds & Rackham, 1976). In CBED, higher-order Laue-zone (HOLZ) effects, which are usually neglected in the projection approximation or zero-order Laue zone, become very important. HOLZ diffraction provides three-dimensional information which facilitates the determination of lattice parameters and crystal symmetry.

Specimens of $\text{LiZnTa}_3\text{O}_9$ were obtained by grinding a bulk crystal into small crystallites ranging from 0.5 to 5 µm. The crystallites were supported on carbon film on copper grids for observation in a Philips EM 400 electron microscope. The microscope, fitted with a STEM pole piece, was operated in the TEM mode and a probe size of about 40 nm was used.

Convergent-beam zone-axis patterns (ZAPs) obtained can be readily indexed in the trigonal or rhombohedral system. Figs. 1 and 2 show the $3m$ symmetry. This is the $[0001]$ ZAP. It is the highest symmetry pattern. Other ZAPs are of lower symmetry, for instance, the symmetry of the $[1\bar{1}01]$ ZAP is m (Fig. 3a). It should be pointed out that the symmetry of

the patterns is not perfect. A close examination of Fig. 1 shows that there is some variation in the intensity and the shape of the HOLZ lines in the bright-field disc. Fig. 3(a) also shows signs of asymmetry along the mirror plane. There are clear differences between the upper pair reflections and the bright-field mirror is also not perfect. These CBED patterns were obtained from small crystallites ground from the bulk. Such crystallites are not parallel-sided slabs and they are seldom defect free. CBED from such crystallites will inevitably show signs of slight asymmetry. Therefore, care must be exercised in determining the symmetry of the patterns. CBED patterns from different zone axes should be considered for self-consistency. The lattice parameters of $\text{LiZnTa}_3\text{O}_9$, obtained from combined CBED and conventional electron diffraction, are $a_h = 5.24$ (1), $c_h = 14.03$ (1) Å, where h refers to the hexagonal system. In the rhombohedral system, the lattice parameters are $a = 5.57$ (1) Å and $\alpha = 56.12$ (17)°.

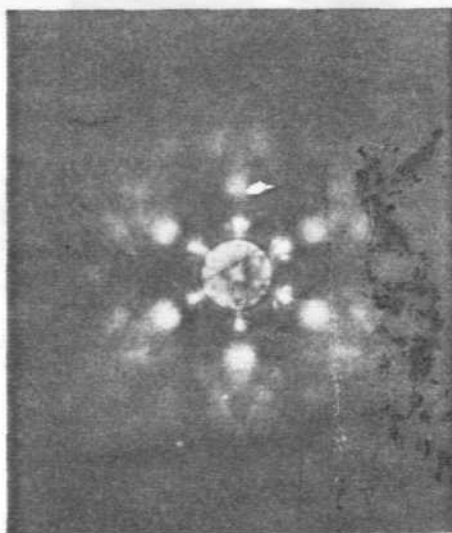


Fig. 1. $[0001]$ ZAP of $\text{LiZnTa}_3\text{O}_9$ at 120 kV. Both the central bright-field disc and the whole-pattern symmetry are $3m$. However, the symmetry is not perfect. The HOLZ lines in the bright-field disc show signs of variation in intensity and sharpness.